

L8 ANSWER 12 OF 13 WSCA COPYRIGHT 2003 PAINT RESEARCH on STN

ACCESSION NUMBER: 244560 WSCA

DOCUMENT NUMBER: 87-04560

TITLE: Polyol resin preparation for coatings.

PATENT ASSIGNEE: MITSUI PETROCHEMICAL INDUSTRIES

SOURCE: Japanese Unexamined Patent, 8 pp: Jap. Pat. Gaz. 1987, Vol 86 No 48, Gp G, 3.

PATENT INFORMATION: JP 61231019

DOCUMENT TYPE: Patent

LANGUAGE: Japanese

ABSTRACT: Hydroxylic resins which are compatible with aromatic solvent and show a low foaming tendency are prepared by reacting bisphenol epoxy resins with alkanolamines and active hydrogen compounds in a solvent in presence of an alkaline catalyst, and further reacting with a lactone. Coatings may be obtained by reacting the product with (blocked) isocyanates, amino resins or resole resins.

CLASSIFICATION CODE: 34 Solvent-thinned Paints, High-solids Coatings, etc.

INDEX TERM: Epoxy Resins: products, with alkanolamines/lactones; Hydroxylic Polymers: epoxies/alkanolamines/lactones products; Foaming: low, epoxies (modified)

CHEMICAL NAME: MELAMINE RESIN; RESOLE; ALKANOLAMINE; VALEROLACTONE; UREA RESIN; AMINO RESIN; BETA-PROPIOLACTONE; BISPHENOL; BISPHENOL A; BISPHENOL C; LACTONE ; ISOCYANATE; EPOXY/AMINE ADDUCT; BISPHENOL F; EPOXY RESIN; CAPROLACTONE

⑫ 公開特許公報(A)

昭61-231019

⑬ Int.Cl.⁴

識別記号

庁内整理番号

⑭ 公開 昭和61年(1986)10月15日

C 08 G 59/16
59/14

1 0 2
1 0 3

6946-4J
6946-4J
6946-4J
6946-4J
6516-4J

C 09 D 59/64
3/72

審査請求 未請求 発明の数 1 (全8頁)

⑮ 発明の名称 ポリオール樹脂

⑯ 特 願 昭60-71007

⑰ 出 願 昭60(1985)4月5日

⑱ 発 明 者 山 本 陽 造 市原市有秋台西2丁目4番地の1
⑲ 発 明 者 石 綿 修 一 市原市有秋台西2丁目4番地の1
⑳ 出 願 人 三井石油化学工業株式 東京都千代田区霞が関3丁目2番5号
会社
㉑ 代 理 人 弁理士 吉田 俊夫

明 細 書

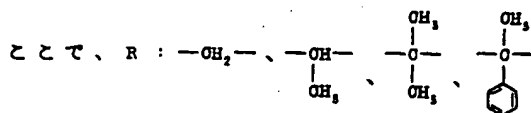
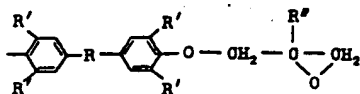
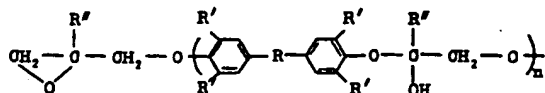
1 発明の名称

ポリオール樹脂

2 特許請求の範囲

1. (a) 次の一般式で示されるビスフェノール型

エポキシ樹脂、



または



R': 水素原子またはハロゲン原子

R'': 水素原子またはメチル基

n: くり返し単位の数であり、0
であり得る

(b) アルカノールアミン類および(c) アルカノールアミン以外の活性水素含有化合物の反応生成物たる実質的にエポキシ基を有しないエポキシ樹脂変性物とラクトン類とを反応して得られたポリオール樹脂。

2 エポキシ樹脂変性物とラクトン類とをそれぞれ約2~98重量%の割合で反応させて得られた特許請求の範囲第1項記載のポリオール樹脂。

3 (b)成分と(c)成分とがいずれも約2~98モル%の割合で用いられた特許請求の範囲第1項記載のポリオール樹脂。

3 発明の詳細な説明

〔産業上の利用分野〕

本発明は、ポリオール樹脂に関する。更に詳しくは、エポキシ樹脂変性物とラクトン類とを反応して得られたポリオール樹脂に関する。

〔従来の技術〕

ビスフェノールとエピクロルヒドリンまたはβ-メチルエピクロルヒドリンとから製造されるいわゆるビスフェノール型エポキシ樹脂は、エポキ

シ基の反応性を利用して硬化させる種々の用途に用いられている。一方、高分子量または低分子量の樹脂であつても、エポキシ基を活性水素化合物で開環させて得られる変性エポキシ樹脂は、樹脂中の水酸基の反応性を利用して、メラミン、フェノール、アルキッド、ウレタン塗料などの密着性、防食性改良の目的で使用されている。

この場合、変性エポキシ樹脂の特性は、活性水素化合物の種類により大きな影響を受ける。例えば、ウレタン塗料分野では、硬化剤であるイソシアネートが塗料成分のビヒクル、充填剤、溶剤などに含まれる水分および空気中の水分と反応する結果、塗膜内に発泡が生ずる。これを抑制するには、変性剤としてアルカノールアミンなどを用い樹脂中に反応性の高い水酸基を導入すればよいことが知られている。

しかしながら、このようにして変性された樹脂は、通常塗料用溶剤として使用されるトルエン、キシレンなどの芳香族化合物との相溶性が著しく悪化している。更に、アミン触媒作用により、水

酸基とイソシアネート基との反応が促進され、用途によってはポットライフが短くなりすぎるという問題も生ずる。

一方、かかる変性剤としてアルカノールアミン以外の活性水素化合物を用いた場合には、アルカノールアミンの場合と全く逆の効果を生ずる。

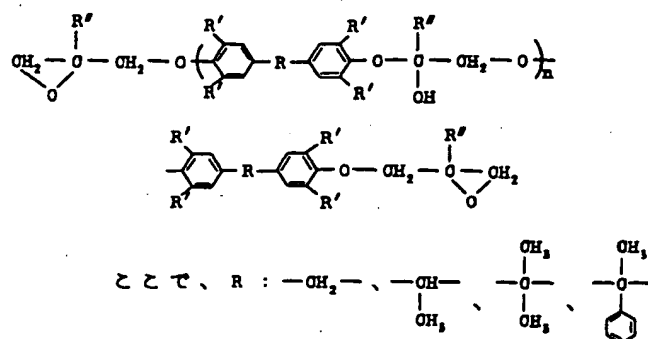
〔発明が解決しようとする問題点〕

そこで、低発泡かつ芳香族化合物溶剤との相溶性にすぐれたエポキシ樹脂変性物を得るには、変性剤としてアルカノールアミンとそれ以外の活性水素含有化合物、例えばアルキルフェノールとの両者を併用することが考えられるが、これだけでは例えばウレタン塗料用に用いるに十分な性能を有する樹脂とはならない。

本発明者らは、かかる二律背反するこれらの性質を同時に十分満足せしめ得る樹脂を合成すべく種々検討の結果、上記両者の変性剤で変性させたエポキシ樹脂に更にラクトン類を反応させることにより、特にウレタン塗料としてすぐれた性質を示すポリオール樹脂が得られることを見出した。

〔問題点を解決するための手段〕および〔作用〕

従つて、本発明はポリオール樹脂に係り、このポリオール樹脂は、(a)次の一般式で示されるビスフェノール型エポキシ樹脂、



または

R' : 水素原子またはハロゲン原子

R'' : 水素原子またはメチル基

n : くり返し単位の数であり、0 であり得る

(b)アルカノールアミン類および(c)アルカノールアミン以外の活性水素含有化合物の反応生成物たる

実質的にエポキシ基を有しないエポキシ樹脂変性物とラクトン類とを反応して得られたものよりなる。

上記一般式で示される(a)成分のビスフェノール型エポキシ樹脂は、フェノールまたは2,6-ジハロビスフェノールとホルムアルデヒド、アセトアルデヒド、アセトン、アセトフェノン、シクロヘキサノンなどのアルデヒド類またはケトン類との反応により得られるビスフェノール類およびエピクロロヒドリンまたはβ-メチルエピクロロヒドリンを反応させることにより得られる。

これらのビスフェノール型エポキシ樹脂の一方の変性剤として用いられる(b)成分のアルカノールアミン類としては、一般に炭素数2~20のもの、例えばジエタノールアミン、ジイソプロパノールアミン、ジ-2-ヒドロキシブチルアミン、ジ-2-ヒドロキシオクチルアミン、N-メチルエタノールアミン、N-メチルイソプロパノールアミン、N-エチルエタノールアミン、N-ベンジルエタノールアミンなどが用いられる。

また、他方の変性剤である(a)成分の活性水酸化化合物としては、例えばクレゾール、イソプロピルフェノール、イソブチルフェノール、ノニルフェノール、キシレノール、ジ-*o*-ブチルフェノール、ジ第3ブチルフェノールなどのフェノール類、特にアルキルフェノール類、更にはジエチルアミン、ジブチルアミン、*N*-メチルアニリンなどの2級アミン類、酢酸、ステアリン酸、ウンデシレン酸、安息香酸、トルイル酸などの一価カルボン酸類、メタノール、ブタノール、オクタノールなどの一価アルコール類などが用いられる。

これらの(b)成分および(c)成分は、互いにいずれも約2~98モル%の割合で、かつ(a)成分中のエポキシ基に対し(b)成分と(c)成分との当量の和が0.95~1.05、好ましくは0.98~1.00となる割合で用いられる。

(a)、(b)および(c)各成分は、各成分を同時に反応させてもあるいは段階的に反応させても、同等の物性を有するエポキシ樹脂変性物が得られる。従って、例えば(b)成分の一部を触媒に用いて(a)成分

どのルイス酸、三フッ化ホウ素・ジエチルエーテル付加物などの錯体などが、一般に(a)成分に対して約0.01~10000ppm、好ましくは約0.1~1000ppm程度用いられる。また、前述の如く、(b)成分のアルカノールアミン類は、それ自体触媒として用いられる。

溶剤が用いられる場合には、トルエン、キシレンなどの炭化水素類、メチルイソブチルケトン、メチルエチルケトン、シクロヘキサノンなどのケトン類など、活性水素を有しないものが用いられる。

反応温度については、上記反応温度より低すぎると反応速度が小さくなり、またこれより高すぎる温度では、エポキシ基とエポキシ樹脂中の水酸基との開環反応あるいはエポキシ基同士の開環反応などが起り、反応物がゲル化する可能性を生ずる。

このような反応の結果得られるエポキシ樹脂変性物は、次いでラクトン類と互いにいずれも約2~98重量%の割合で反応させる。用いられるラ

と(c)成分とを反応させ、その後で残りの(b)成分を反応させることもできる。また、望むならば、この反応時にビスフェノール類および/または1級アミン類を共存させ、顕長延長しながらこの反応を行わせることもできる。

この反応は、触媒および溶剤の存在下に約50~250℃、好ましくは約100~200℃の温度で一般に行われる。

触媒としては、例えば水酸化ナトリウム、水酸化リチウムなどのアルカリ金属水酸化物、ナトリウムメチラートなどのアルカリ金属アルコラート、ジメチルベンジルアミン、トリエチルアミン、ピリジンなどの3級アミン、テトラメチルアンモニウムクロリド、ベンジルトリメチルアンモニウムクロリドなどの4級アンモニウム塩、トリフェニルホスフィン、トリエチルホスフィンなどの有機リン化合物、トリフェニルホスフィン・ヨウ化メチル付加物などの4級ホスホニウム塩、炭酸ナトリウム、塩化リチウムなどのアルカリ金属塩、三フッ化ホウ素、三塩化アルミニウム、四塩化錫な

クトン類としては、炭素数3~20のもの、例えばβ-プロピオラクトン、δ-バレロラクトン、ε-カプロラクトンなどが挙げられる。

この反応は、触媒および溶剤の存在下または不存在下に、約100~250℃、好ましくは約120~200℃で行われる。

触媒としては、テトラブチルチタネート、トリエチルチタネート、ブトキシチタントリクロリド、四塩化チタンなどの有機または無機のチタン化合物、トリエチルアルミニウム、エチルアルミニウムクロリド、三塩化アルミニウムなどの有機または無機のアルミニウム化合物、ジエチル亜鉛、塩化亜鉛などの有機または無機の亜鉛化合物、ジブチル錫ラウレート、塩化第一錫などの有機または無機の錫化合物、三フッ化ホウ素、*p*-トルエンスルホン酸、リン酸などの酸類、リチウム、ナトリウム、ナトリウムナフタレン、カリウムベンゾフェノンなどのアルカリ金属またはその錯体、水酸化リチウム、水酸化ナトリウムなどのアルカリ金属水酸化物、炭酸ナトリウム、酢酸リチウム

などのアルカリ金属塩、リチウムヒドリド、ナトリウムヒドリドなどのアルカリ金属水素化物、トリエチルアミン、ピリジンなどの3級アミンなどが、一般に(a)、(b)および(c)各成分を反応させて得られるエポキシ樹脂変性物に対して約0.01~1000 ppm、好ましくは約0.1~500 ppm程度用いられる。

溶剤としては、前記エポキシ樹脂変性物の製造に用いられたものと同じものが用いられる。また、反応温度については、上記反応温度より低すぎると反応速度が小さくなり、またこれより高すぎる温度では、樹脂の劣化が起る可能性がある。

このようにして得られるポリオール樹脂は、メラミン樹脂、尿素樹脂を始めとするアミノ樹脂、レゾールなどのメチロール基を有する樹脂との組合せにより焼付塗料に、またイソシアネート、プロックイソシアネートなどとの組合せにより常温乾燥塗料あるいは焼付塗料などとして用いることができる。

更に、ポリエステルポリオール、アクリルポリ

オールなどの他のポリオール樹脂、ポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコールなどのポリエーテル類、ポリエステル樹脂、アクリル樹脂、繊維素樹脂などに配合して、これらの改質剤として用いることもできる。

なお、各種用途への使用に際し、望むならばタルク、炭酸カルシウム、シリカ、カーボン、石油樹脂、各種ビニル化合物重合体、タール、アスファルトなどの無機または有機の充填剤、顔料などをそこに配合することも可能である。

〔発明の効果〕

本発明に係るポリオール樹脂については、次のような効果が奏せられる。

(1)ポリオール樹脂原料としてのエポキシ樹脂変性物を製造するに際し、エポキシ基の開環剤としてアルカノールアミンとアルキルフェノールなどの活性水素含有化合物とを組合せて用いることにより、芳香族化合物溶剤との相溶性、イソシアネート硬化の場合の低発泡性、可使時間、硬度などがある程度バランスさせることが可能となる。

(2)エポキシ樹脂変性物中の水酸基にラクトン類を開環重合させると、芳香族化合物溶剤との相溶性および親油性向上効果のあるエステル構造が導入され、また2級の水酸基はエステル構造を介してラクトン末端基で1級の水酸基に変化し、イソシアネートとの反応性向上をきたす結果、塗料中などに含まれる水分とイソシアネートとの反応を相対的に抑制することになる。そのため、用いられたエポキシ樹脂変性物よりも更に低発泡で、芳香族化合物溶剤との相溶性にすぐれた樹脂が得られる。

(3)ポリオール樹脂の架橋点間に、剛直なエビビス骨格以外に柔軟な脂肪族エステル構造が導入されるため、硬化後の塗膜に可撓性も付与される。

〔実施例〕

次に、実施例について本発明を説明する。

実施例 1

ポリオール樹脂の製造

攪拌装置、温度計および冷却管を備えた容量2Lのセパラブルフラスコに、エポキシ当量470の

ビスフェノールA型エポキシ樹脂940gおよびイソプロピルフェノール136gを加え、窒素置換した。次いで、これにメチルイソブチルケトン10gを加え、攪拌下、オイルバスで120℃迄昇温した。フラスコ内の混合物が均一になつた後、滴下ロートよりジエタノールアミン105gを徐々に滴下しながら170℃迄昇温させ、この温度でエポキシ当量が20000以上になる迄反応を継続した。

この反応混合物に、ε-カプロラクトン94gおよびブチルテタネート25gを加え、更に170℃で6時間反応を行なつた。反応終了後、メチルイソブチルケトン—トルエン等重量混合溶剤を用い、不揮発分が約60重量%になるように希釈した。得られたポリオール樹脂溶液は、不揮発分60.1重量%、粘度820 cps (B型粘度計、25℃)、トルエントランズ(25℃で100gの樹脂溶液にトルエンを加えていつたとき、濁点に到達する迄のトルエンの添加重量)13gで、ポリオール樹脂自体の水酸基価は265 mg-KOH/gであつた。

塗料評価

上記ポリオール樹脂溶液 100 部（重量、以下同じ）、歴育剤（吉田製油製品タクロン 230）109 部、タルク（浅田製粉輸入タルク）91 部、キシレンーシクロヘキサノン（9：1）混合溶剤 36 部および顔変剤（日本アエロジル製品アエロジル #300）13 部よりなる主剤とイソシアネート系硬化剤（武田薬品工業製品タケネート D-102）とを、 NCO/OH モル比が 0.8 になるように混合して、タルウレタン塗料を調製し、次のような項目について評価した。

（ポットライフ）

25℃で B 型粘度計を使用し、配合塗料の粘度が初期粘度の倍になる時間を測定

（乾燥性）

配合塗料を厚さ 0.3 mm の磨き軟鋼板に塗布した後、ガードナー式乾燥時間測定器（上島製作所製）を用い、20℃で針が膜厚 500 μ のウェット状塗膜に侵入しなくなった時間を半硬化時間として測定

（鉛筆硬度）

乾燥性試験に用いた試験片により、20℃で JIS K-5400 に準じて測定

（発泡状態）

配合塗料を 20℃でポリエチレン製カップ中で硬化させ、それを約 4 mm ある厚さ方向に切断し、硬化物中の発泡状態を観察

実施例 2

実施例 1 において、ビスフェノール A 型エポキシ樹脂としてエポキシ当量 925 のものを 925 g 用い、ジエタノールアミンの使用量を 52 g に、またイソプロピルフェノールの使用量を 68 g にそれぞれ変更した。

得られたポリオール樹脂溶液は、不揮発分 59.8 重量%、粘度 5400 cP、トルエントレランス 16 g で、ポリオール樹脂自体の水酸基価は 230 mg-KOH/g であった。また、調製されたタルウレタン塗料について、実施例 1 と同様の評価を行なった。

実施例 1～2 で得られた評価結果は、次の表 1 に示される。

表 1

測定項目	実施例 1	実施例 2
ポットライフ (分)	11	12
半硬化時間 (時間)	0.8	0.9
鉛筆硬度(3日後)	B	B
発泡状態	小	小

実施例 3～6

実施例 2 において、他のアルカノールアミンおよびアルキルフェノールが用いられた。

得られた結果は、次の表 2 に示される。なお、いずれも鉛筆硬度（3 日後）は B、発泡状態は小であった。

表 2

実施例	変 性 剤				ポリオール樹脂溶液			樹脂	測定項目	
	アルカノールアミン		アルキルフェノール		不揮発分 (重量%)	粘度 (cps)	トルエントレ ランス (g)	水酸基価 (eq-KOH/g)	ポットライフ (分)	半硬化 時間(分)
	略号	g	略号	g						
3	DIPA	66	IPP	68	60.0	3600	23	225	16	1.1
4	DEA	52	SBP	75	60.3	5100	17	226	12	0.9
5	"	"	NP	104	59.9	3500	30	219	17	1.1
6	MEA	37	IPP	68	59.7	3300	35	203	19	1.3

(略号の説明)

DIPA : ジイソプロペノールアミン

DEA : ジエタノールアミン

MEA : N-メチルエタノールアミン

IPP : イソプロピルフェノール

SBP : 第2ブチルフェノール

NP : ノニルフェノール

実施例 7 ~ 8

実施例 2 において、 ϵ -カプロラク톤の使用量を 46 g (実施例 7) または 185 g (実施例 8) に変更した。

実施例 9

実施例 2 において、ジエタノールアミンの使用量を 84 g に、またジイソプロピルフェノールの使用量を 27 g にそれぞれ変更した。

実施例 10

実施例 2 において、ジエタノールアミンの使用量を 21 g に、またジイソプロピルフェノールの使用量を 109 g にそれぞれ変更した。

以上の実施例 7 ~ 10 で得られた結果は、次の表 3 に示される。

表 3

項 目	実施例 7	実施例 8	実施例 9	実施例 10
(ポリオール樹脂溶液)				
不揮発分 (重量%)	60.2	60.1	59.8	60.0
粘度 (cps)	5200	2800	7500	2500
トルエントランス (g)	15	26	10	47
(樹脂)				
水酸基価 (eq-KOH/g)	235	210	260	198
(測定項目)				
ポットライフ (分)	13	11	5	35
半硬化時間 (時間)	1.2	1.1	0.7	1.8
鉛筆硬度(3日後)	B	2B	HB	2B
発泡状態	小	小	小	小

実施例 11

実施例 1 において、ビスフェノール A 型エポキシ樹脂としてエポキシ当量 189 のものを 600 g 用い、ジエタノールアミンの使用量を 45 g に、またイソプロピルフェノールの使用量を 59 g にそれぞれ変更すると共に、顔料延長剤としてビスフェノール A を 264 g 用いた。

得られたポリオール樹脂溶液は、不揮発分 59.9 重量%、粘度 3600 cps、トルエントランス 19

表 4

測定項目	実施例 11	実施例 12
ポットライフ (分)	14	13
半硬化時間 (時間)	1.1	1.1
鉛筆硬度(3日後)	B	B
発泡状態	小	小

gで、ポリオール樹脂自体の水酸基価は 241 ㎎-KOH/g であった。また、調製されたタールウレタン塗料について、実施例 1 と同様の評価を行なった。

実施例 12

実施例 1 において、ビスフェノール A 型エポキシ樹脂の代わりにエポキシ当量 173 のビスフェノール AD 型エポキシ樹脂 600 g を用い、ジエタノールアミンの使用量を 46 g に、またイソプロピルフェノールの使用量を 60 g にそれぞれ変更すると共に、顔料延長剤としてビスフェノール AD を 277 g 用いた。

得られたポリオール樹脂溶液は、不揮発分 60.1 重量%、粘度 4800 cps、トルエントレランス 18 g で、ポリオール樹脂自体の水酸基価は 245 ㎎-KOH/g であった。また、調製されたタールウレタン塗料について、実施例 1 と同様の評価を行なった。

実施例 11 ~ 12 で得られた評価結果は、次の表 4 に示される。

は 180 ㎎-KOH/g であった。

以上の比較例 1 ~ 2 で得られたエポキシ樹脂変性物溶液を用いてタールウレタン塗料について実施例 1 と同様の評価を行なった。得られた評価結果は、次の表 5 に示される。

表 5

測定項目	比較例 1	比較例 2
ポットライフ (分)	11	57
半硬化時間 (時間)	0.9	1.8
鉛筆硬度(3日後)	H	6B
発泡状態	大	大

比較例 3

実施例 2 において、イソプロピルフェノールを用いずに、ジエタノールアミンの使用量を 105 g に変更した。

得られたエポキシ樹脂変性物溶液は、メチルイソブチルケトン・トルエン等重量混合溶剤で不揮発分約 60 重量%に希釈すると樹脂分(水酸基価 269 ㎎-KOH/g)が完全に溶解せず、不均一な溶液となつた。

比較例 4

比較例 1

実施例 2 において、ε-カプロラクトンが用いられなかった。

得られたエポキシ樹脂変性物溶液は、不揮発分 60.2 重量%、粘度 6200 cps、トルエントレランス 10 g で、エポキシ樹脂変性物自体の水酸基価は 248 ㎎-KOH/g であった。

比較例 2

実施例 2 において、ジエタノールアミンを用いずに、イソプロピルフェノールの使用量を 136 g に変更すると共に、触媒として塩化リチウム 80 ㎎を新たに用いた。

得られたエポキシ樹脂変性物溶液は、不揮発分 59.9 重量%、粘度 2000 cps、トルエントレランス 57 g で、エポキシ樹脂変性物自体の水酸基価

実施例 1 のセパラブルフラスコに、エポキシ当量 470 のビスフェノール A 型エポキシ樹脂 940 g を仕込み、窒素置換した。これを、オイルバスで 170 °C に昇温させた後、攪拌しながらε-カプロラクトン 94 g およびブチルチタネート 25 ㎎を加え、170 °C で 6 時間反応させた。その後、ジエタノールアミン 210 g を加え、エポキシ当量が 20000 以上になる迄、170 °C で反応を継続した。反応終了後、メチルイソブチルケトン・トルエン等重量混合溶剤で、不揮発分約 60 重量%に希釈すると、樹脂分(水酸基価 275 ㎎-KOH/g)が完全に溶解せず、不均一な溶液にしかならなかった。

比較例 5

比較例 4 において、ジエタノールアミンの代わりに N-メチルアニリン 214 g を用いると、不揮発分 60.4 重量%、粘度 460 cps、トルエントレランス 95 g、ポリオール樹脂自体の水酸基価が 165 ㎎-KOH/g のポリオール樹脂溶液が得られた。この樹脂は、主剤と硬化剤との混合中に急速に硬化し、増粘してくるため、塗料としての評価はでき

なかつた。

比較例 6

比較例 4 において、ジエタノールアミンの代りにアニリン 93 g を用いると、アニリン添加後の反応器中の樹脂は徐々に増粘し、最後にはゲル化してしまうことが観察された。

以上の比較例 4～6 は、ビスフェノール型エポキシ樹脂にラクトン類およびアルカノールアミンまたはそれ以外の活性水素含有化合物を順次反応させて得られたポリオール樹脂は、トルエントレランスが低く、ポットライフも短かすぎ、あるいは反応中にゲル化して目的物が得られないなどの結果を示している。

代理人

弁理士 吉 田 俊 夫